

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : C11D 3/00, 3/12, 3/02, 3/04, 3/20, 3/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/26859 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. November 1994 (24.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01386 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 1994 (02.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 15 397.6 8. Mai 1993 (08.05.93) DE P 43 25 922.7 2. August 1993 (02.08.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner Strasse 30, D-40595 Düsseldorf (DE). BURG, Birgit [DE/DE]; Dorfstrasse 88, D-46519 Alpen (DE). HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Helene-Wessel-Weg 3, D-40789 Monheim (DE). BUCHMEIER, Willi [DE/DE]; Ost- preussenstrasse 49, D-40822 Mettmann (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherscheiderstrasse 137, D-41468 Neuss (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeld- strasse 24a, D-40764 Langenfeld (DE). WIECHMANN, Frank [DE/DE]; Gumbertstrasse 186, D-40229 Düsseldorf		(DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: SILVER-CORROSION PROTECTION AGENT (I)			
(54) Bezeichnung: SILBERKORROSIONSSCHUTZMITTEL I			
(57) Abstract  The invention concerns the use of inorganic redox compounds, in particular salts and/or complexes of metals selected from the group comprising Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co, and Ce, as silver-corrosion protection agents in dishwasher washing-up agents, in particular low-alkali dishwasher washing-up agents.  (57) Zusammenfassung  Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalzen und/oder -komplexen aus der Gruppe der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co, Ce als Silberkorrosionsschutzmittel in maschinellen Geschirrspülmitteln, insbesondere niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmitteln.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Montenegro	VN	Vietnam

### "Silberkorrosionsschutzmittel I"

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist.

Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäure in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise

...

Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration zusammen mit Bleichaktivatoren eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

Die Vermeidung der Silberkorrosion, d.h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.

Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark

...

- 3 -

alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u.a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u.a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 - 11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u.a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß anorganische redoxaktive Substanzen, insbesondere die Salze bzw. Komplexverbindungen bestimmter, bisher noch nicht als Silberkorrosionsschutzmittel beschriebener Metalle, die Korrosion von Silber in maschinellen Geschirrspülmaschinen wirksam verhindern.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von anorganischen redoxaktiven Substanzen in Geschirreinigerzubereitungen als Silberkorrosionsschutzmittel.

Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metalloberfläche, hier Silber, stehen, sei es z. B. eine punktuelle Verfärbung, sei es z. B. ein großflächiges Anlaufen.

"Anorganische redoxaktive Substanzen" sind solche anorganischen Substanzen, die einer leicht ablaufenden reversiblen Oxidation und/oder Reduktion zugänglich sind. So fallen beispielsweise die Oxide, Hydroxide oder Halogenide von Ammoniumsalzen oder von Alkali- oder Erdalkalimetallen nicht unter diese Definition.

...

Als "anorganische redoxaktive Substanzen" sind z.B. die auf verschiedenen Oxidationsstufen des Schwefels basierenden Substanzen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Natriumthiosulfat),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Natriumdithionit) oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (Natriumdisulfit) zu nennen.

Besonders eignen sich jedoch die Salze bzw. Komplexverbindungen bestimmter Metalle. Bevorzugt ist die Verwendung von Metallsalzen und/oder Metallkomplexen ausgewählt aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe zur Verhinderung der Silberkorrosion, wobei die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzählig sind; der Begriff "Ligand" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungs-

ausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn(II)-citrat}$ ,  $\text{Mn(II)-stearat}$ ,  $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$ ,  $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3$  sowie deren Gemischen. Insbesondere bevorzugt ist  $\text{MnSO}_4$ .

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des erfindungsgemäßen Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der  $\text{SO}_3$ -Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer  $\text{Ti(SO}_4)_2$ -Lösung entstehende Titanylsulfat,  $\text{TiOSO}_4$ .

Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der anschließenden Verwendung der Silberkorrosionsschutzmittel in der Geschirrspülmaschine leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher für die meisten

...

Anwendungen idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Insbesondere eignen sich die oben beschriebenen anorganischen redoxaktiven Substanzen jedoch zur Verhinderung der Silberkorrosion, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind. Dies ist um so überraschender, als diese Silberkorrosionsschutzmittel in ihrer Wirkung nicht durch die Anwesenheit von üblicherweise in niederalkalischen Reinigern enthaltenen Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis beeinträchtigt werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb niederalkalische Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1 Gew.-%ige Lösungen einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweisen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen, O- oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-acylgruppenhaltigen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, wobei als Silberkorrosionsschutzmittel eine anorganische redoxaktive Substanz enthalten ist. Insbesondere eignen sich Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt-, Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Bevorzugte Geschirreinigungsmittel enthalten Metallsalze bzw. Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe MnSO<sub>4</sub>, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sowie deren Mischungen. Insbesondere ist MnSO<sub>4</sub> bevorzugt.



- 7 -

Vorzugsweise sind die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze und/oder Metallkomplexe, in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Organische, O- oder N- (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivatoren sind Substanzen, in denen mindestens eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Acylgruppe, vorzugsweise die Acetylgruppe, an ein in der Substanz enthaltenes O- oder ein N-Atom gebunden ist, und deren Perhydrolyse C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanpersäuren, vorzugsweise Peressigsäure, liefert.

Als wasserlösliche Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan<sup>(R)</sup> CP 5 und PA 30 von BASF, Alcospense<sup>(R)</sup> 175 oder 177 von Alco, LMW<sup>(R)</sup> 45 N und SP02 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

...

- 8 -

Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichmittelaktivatoren eingesetzt. Als Bleichmittelaktivatoren dienen organische, O- oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivatoren, z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste enthalten die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP(R) 140 der Firma Henkel; Optimase(R) -M-440, Optimase(R) -M-330, Opticlean(R) -M-375, Opticlean(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal(R) CX 450.000, Maxapem(R) der Firma Ibis; Savinase(R) 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase(R) T der Firma Ibis und Amylasen wie

...

Termamyl(R) 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT(R) der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase(R) 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirreinigungs-  
mittel Proteasen und/oder Amylasen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Alkaliatom}$ ) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol

...

Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG(R) 225 und APG(R) 600 der Firma Henkel) und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man

...

erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht stauenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die anorganischen redoxaktiven Substanzen mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Da ein eventueller Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Zwischentrocknung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen

nichtionischen Tensiden und/oder der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichte etwa im Bereich von 750 bis 1000 g/l vor.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels, darunter anorganische redoxaktive Substanzen, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpudern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Alkalicarbonat.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

B i s p i e l e

Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Jeweils drei Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 16°dH) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer Anschmutzung (1) sowie 30 g des Reinigers direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wurden die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und bewertet. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich von 0 bis 4 bewertet:

(0 = kein Anlaufen, 1 = ganz/leichte Gelbfärbung, 2 = stärkere Gelbfärbung, 3 = ganzflächige Gold- bis Braunfärbung, 4 = Violett- bis Schwarzfärbung der Löffel; Werte im oberen linken Teil der Tabelle 1).

(1) Zusammensetzung der Anschmutzung:

Ketchup:	25 g
Senf (extra scharf)	25 g
Bratensoße:	25 g
Kartoffelstärke:	5 g
Benzoessäure:	1 g
Eigelb:	3 Stück
Milch:	1/2 l
Margarine:	92 g
Stadtwater:	608 ml

Gleichzeitig wurde die Entfernung von Teeanschmutzung auf Porzellangut beurteilt. Hier lag die Benotung zwischen 0 und 10 mit 0 = keine Tee-Entfernung und 10 = vollständige Tee-Entfernung; Werte im unteren rechten Teil der Tabelle 1.

Herstellung der Teeanschmutzung

In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser (16°d) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.

60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei 70°C in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

Reinigerzusammensetzung

Zuerst wurde folgendes niederalkalisches Grundprodukt hergestellt, dessen 1 Gew.-%ige Lösung in destilliertem Wasser einen pH-Wert von 9,5 ergab:

56,0 % Trinatriumcitrat-dihydrat

36,1 % Natriumhydrogencarbonat

6,1 % Natriumcarbonat, wasserfrei

1,8 % Gemisch nichtionischer Tenside aus APG 225 (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyloligoglu-  
cosid) und Dehydol<sup>(R)</sup> LS2 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohol-2EO-ethoxylat) (1:1)

Mit diesem Grundprodukt wurden die mit der nachfolgenden Rezeptur vorgegebenen Testvariationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

81 - 86 Gew.-% Grundprodukt

12 Gew.-% Natriumpercarbonat

0 - 10 Gew.-% TAED

0 - 2 Gew.-% mit Paraffin gecoatetes Mangansulfatmonohydrat

1 Gew.-% Protease

1 Gew.-% Amylase

...



**Tabelle 1****Teereinigung / Silberkorrosionsschutz**

Maschine: Bosch S 712  
 Dosierung: 30 g  
 Programm: 65 °C Universal  
 Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung  
 10 = optimale Reinigung  
 Silber: 0 = kein Anlauf  
 4 = starker Anlauf

Redoxaktive Substanz		Noten: Silberanlauf / Tee				
MnSO <sub>4</sub>						
2,0 %	0 / 3,9	0 / 3,2	0 / -	0 / 3,5	0 / -	0 / 3,3
1,0 %	0 / 5,0	0 / 4,0	0 / 6,6	0 / 7,8	0 / -	0 / 4,8
0,5 %	0 / 7,3	0 / 7,8	0 / 8,0	0 / 8,5	0 / 8,5	0 / 9,8
0,4 %	0 / -	0 / 8,2	0 / -	0 / 8,5	0 / 9,5	0 / 9,3
0,3 %	0 / 6,1	1 / 9,7	0 / 9,2	0 / 8,7	0 / 9,0	1 / 8,7
0,2 %	- / -	1 / 9,0	1 / 9,7	1 / 8,5	1 / 8,8	2 / 9,3
0,0 %	0 / 2,2	2 / 5,2	3 / 7,0	3 / 7,8	4 / 8,2	4 / 9,0
	0,0 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	2,5 %	3,0 %

TAED

...

Desweiteren wurden maschinelle Geschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (siehe Tabelle 2). Als Silberkorrosionsschutzmittel wurden dabei die Verbindungen A - E eingesetzt:

A:  $V_2O_4/V_2O_5$

B:  $TiOSO_4$

C:  $CoSO_4$

D:  $Ce(NO_3)_3$

E:  $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$

Fortsetzung Tabelle 2 (alle Angaben in Gew.-%)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Soda	26	8	-	25,5	8	-	26	7	-	26
Na-hydrogencarbonat	-	30	-	-	29	-	-	29	-	-
Na-disilikat	19,5	-	34	19	-	34	18,5	-	34	18,5
Trinatriumcitrat-dihydrat	25	43	38	25	43	38	24	43	38	24
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	-	10	10	-	10	10	-	9	10
Na-percarbonat	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-perborat-monohydrat	-	-	7	-	-	7	-	-	7	-
TAED	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3
Fettaalkoholethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Alkyloligoglucoosid (APG 225 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Protease	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
Amylase	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
Silberkorrosionsschutzmittel A-E	(A) 3	(B) 3	(C) 4	(D) 4	(E) 4	(A) 4	(B) 5	(C) 5	(D) 5	(E) 5
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11

Tabelle 2 (alle Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soda	-	27	8	-	26	8	-	26	8	-
Na-hydrogencarbonat	-	-	31	-	-	30	-	-	30	-
Na-disilikat	35	20	-	35	20	-	35	20	-	34
Trinatriumcitrat-dihydrat	40	25,5	44	40	25,5	44	39	25,5	43	39
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-percarbonat	-	10	10	-	10	10	-	10	10	-
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-	-	7	-	-	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
C12-C14-Fettalkoholethoxylat-(2EO) (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
C8-C10-Alkyloligoglucosid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Protease	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Amylase	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Silberkorrosionsschutzmittel A-E	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(E) 2	(A) 2	(B) 2	(C) 2	(D) 3	(E) 3
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5

Die Silberlöffel wurden durchweg mit 0 bis 1, d.h. "kein bis sehr schwaches Anlaufen", bewertet. Darüberhinaus zeigten die Zusammensetzungen 1 bis 20 gegenüber bleichbaren Anschmutzungen wie z. B. Tee hervorragende Reinigungsleistungen.

Identische Zusammensetzungen, jedoch jeweils ohne Silberkorrosionsschutzmittel A - D wirkten zwar ebenfalls sehr gut gegen bleichbare Anschmutzungen, verursachten jedoch auf Silberlöffeln Gelb- bis Violettfärbungen (Bewertung: 2 bis 4).

#### Elektrochemische Messungen

##### Probenvorbereitung:

Für die Untersuchungen wurde als Probenmaterial anstelle von Silberbesteck Silberdraht ( $d = 2 \text{ mm}$ , 99,99 %ig) verwendet. Von diesem Silberdraht wurden jeweils ca. 10 cm lange Stücke abgeschnitten und der in die Meßlösung eintauchende Teil der Probe mit SiC-Schleifpapier (600er Körnung) geschliffen. Anschließend wurden die Proben gut mit bidestilliertem Wasser gespült und evtl. anhaftende Schleifreste mit einem fusselfreien Tuch abgewischt. Dieser Vorgang wurde gegebenenfalls mehrfach wiederholt, bis die Probe optisch einen einwandfreien Eindruck hinterließ. Nach dem Schleifen der Proben wurden diese sofort für die Messung verwendet, um einer Reaktion des metallischen Silbers mit der Laborluft zuvorzukommen. Die effektive, in die Lösung eingetauchte Probenoberfläche betrug  $0,70 \text{ cm}^2$ .

##### Elektrolyte und Elektroden:

Die Experimente wurden in einer Duran-Glaszelle durchgeführt. Als Meßelektroden dienten die erwähnten Silberdrähte ( $A = 0,70 \text{ cm}^2$ ). Die Gegenelektrode bestand aus einem Goldblech (99,99 %ig) mit einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$ . Als Bezugselektrode wurde auf Grund der alkalischen Elektrolytlösungen eine  $\text{Hg}/\text{HgO}/0,1 \text{ m NaOH}$ -Elektrode gewählt, die über eine Haber-Luggin-Kapillare mit den Elektrolyten verbunden war. Die Messungen wurden mit 5 g/l Reiniger in Leitungswasser von  $16^\circ\text{C}$  und einer Salzbelastung von ca. 600 mg (Trockenrückstand) durchgeführt.

...

Beim Ansetzen der Reinigerlösungen wurde zunächst das niederalkalische Grundprodukt (siehe oben) gelöst und die Lösung auf 65°C erhitzt. Direkt vor der Messung wurden das Bleichmittel und der Bleichmittelaktivator und/oder das Silberkorrosionsschutzmittel zugegeben. Danach erfolgte die elektrochemische Messung. Während der elektrochemischen Experimente wurden die Elektrolytlösungen auf 65°C temperiert und mit Luft gespült.

#### Apparatur und Aufnahme der Meßkurven:

Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde das Elektrodenpotential ausgehend von - 0,62, V bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE), mit einer konstanten Geschwindigkeit erhöht. Nach einer Erhöhung von insgesamt 1,1 V wurde das Potential anschließend mit gleicher Geschwindigkeit erniedrigt. Hierzu diente ein Standardpotentiostat bestehend aus Mitkopplungsverstärker, Differenzverstärker, Addierer und Impedanzwandler, sowie ein Funktionsgenerator (Prodis 16 der Firma Intelligent Controls CLZ GmbH).

#### Ergebnisse:

Die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens erfolgte an Hand von Stromspannungskurven. Wesentliche Informationen kommen dabei aus dem Nulldurchgang der Stromspannungskurve (Ruhepotential, das sich auch ohne äußere Potentialbeeinflussung von selbst einstellt) und der Steigung der Kurve am Nulldurchgang (reziproker Polarisationswiderstand) E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, "Korrosionskunde im Experiment" Verlag Chemie (1983), Seiten 31 ff; H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", 2. Auflage, Springer Verlag (1979), Seiten 117 ff. Dabei verschiebt sich durch den Zusatz des Silberkorrosionsschutzmittels das Potential des Nulldurchgangs zu niedrigeren Werten und die Steigung nimmt ab. Also wird die Silberkorrosion durch den Zusatz der Silberkorrosionsschutzmittel auch elektrochemisch meßbar erheblich reduziert.

Zusammensetzung Reiniger	Lage Nulldurchgang E (mV) (SHE)	Steigung im Nulldurchgang di/dE (mA/V)
Grundprodukt (87 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED	435	25
Grundprodukt (87 %) + 12 % Percarbonat + 1 % Silberkorrosions- schutzmittel*)	360	0,3
Grundprodukt (86,5 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED + 0,5 % Silberkorrosions- schutzmittel*)	405	7
Grundprodukt (86 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED + 1 % Silberkorrosions- schutzmittel*)	375	0,6

\*) Silberkorrosionsschutzmittel: Mangansulfatmonohydrat

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von anorganischen redoxaktiven Substanzen in Geschirrrreinigerzubereitungen als Silberkorrosionsschutzmittel.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische redoxaktive Substanz ein Metallsalz und/oder Metallkomplex ausgewählt aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe ist und die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn(II)-citrat}$ ,  $\text{Mn(II)-stearat}$ ,  $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$ ,  $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3$ .
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz  $\text{MnSO}_4$  ist.
5. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1 Gew.-%ige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen, O- oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-acylgruppenhaltigen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel eine anorganische redoxaktive Substanz enthalten ist.
6. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutz-

...



mittel Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt-, Cer-Salze und/oder -Komplexe enthalten sind und daß die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn(II)-citrat}$ ,  $\text{Mn(II)-stearat}$ ,  $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$ ,  $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3$ .
8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz  $\text{MnSO}_4$  ist.
9. Mittel nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen redoxaktiven Substanzen in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.
10. Mittel nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Natriumcitrat, ist.
11. Mittel nach Anspruch 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist.
12. Mittel nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der organische, O- oder N-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ )-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivator N,N,N',N'-Tetracetylethylendiamin (TAED) ist.
13. Mittel nach Anspruch 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine Amylase und/oder eine Protease ist.

14. Mittel nach Anspruch 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eines Alkaliträgersystems bestehend im wesentlichen aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, enthält.
15. Mittel nach Anspruch 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, Tenside, vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside, enthält.
16. Mittel nach Anspruch 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es in Tablettenform vorliegt und durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrucken von  $2 \cdot 10^7$  Pa bis  $1,5 \cdot 10^8$  Pa erhältlich ist.
17. Mittel nach Anspruch 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pulver oder Granulat vorliegt und eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/01386

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 C11D3/00 C11D3/12 C11D3/02 C11D3/04 C11D3/20 C11D3/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 135 226 (UNILEVER) 27 March 1985 cited in the application see the whole document ---	1,5, 10-15
A	US,A,3 549 539 (MALLOWS) 22 December 1970 cited in the application see column 2, line 66 - line 69; claims 1,4 ---	1
A	EP,A,0 504 091 (VIKING INDUSTRIES LTD.) 16 September 1992 see page 4, line 16 - line 28 see page 5, line 15 - page 7, line 19; claims; examples 1-3 --- -/--	1,5, 10-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  23 September 1994		Date of mailing of the international search report  13. 10. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Serbetsoglou, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/01386

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP,A,0 541 475 (VIKING INDUSTRIES LTD.) 12 May 1993  see claims; examples 1-3 -----	1,5, 10-12, 14-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/01386

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0135226	27-03-85	AU-B- 558726 AU-A- 3186184 CA-A- 1218615 US-A- 4568476	05-02-87 21-02-85 03-03-87 04-02-86
US-A-3549539	22-12-70	NONE	
EP-A-0504091	16-09-92	NONE	
EP-A-0541475	12-05-93	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/01386

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 5	C11D3/00 C11D3/36	C11D3/12 C11D3/02 C11D3/04 C11D3/20
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 5 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 135 226 (UNILEVER) 27. März 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,5, 10-15
A	US,A,3 549 539 (MALLOWS) 22. Dezember 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 66 - Zeile 69; Ansprüche 1,4 ---	1
A	EP,A,0 504 091 (VIKING INDUSTRIES LTD.) 16. September 1992 siehe Seite 4, Zeile 16 - Zeile 28 siehe Seite 5, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele 1-3 ---	1,5, 10-16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. September 1994		13. 10. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Serbetsoylou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP,A,0 541 475 (VIKING INDUSTRIES LTD.) 12. Mai 1993  siehe Ansprüche; Beispiele 1-3 -----	1,5, 10-12, 14-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01386

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0135226	27-03-85	AU-B- 558726	05-02-87
		AU-A- 3186184	21-02-85
		CA-A- 1218615	03-03-87
		US-A- 4568476	04-02-86
-----			
US-A-3549539	22-12-70	KEINE	
-----			
EP-A-0504091	16-09-92	KEINE	
-----			
EP-A-0541475	12-05-93	KEINE	
-----			